# Corrosion inhibiting hydraulic cement additives and compositions containing same.

Patent Number: EP0537872

Publication date: 1993-04-21

Inventor(s): ARFAEI AHMAD (US); BERKE NEAL S (US); JARDINE LESLIE A (US)

Applicant(s): GRACE W R & CO (US)

Application Number: EP19920250295 19921012 Priority Number(s): US19910781060 19911018

IPC Classification: C04B24/16; C04B24/26; C04B24/32; C04B28/04 EC Classification: C04B24/26, C04B24/32, C04B28/04, C04B24/16P2

Equivalents: AU2705392, CA2080785, ZA9207874
Cited Documents: EP0291073; EP0416378; EP0056627

#### **Abstract**

An additive for hydraulic cement compositions is provided which advantageously provides corrosion inhibition and set acceleration, in combination with a high level of fluidity and retention of fluidity over a desired period of time. The cement additive comprises an accelerator selected from the group consisting of alkali or alkaline earth metal nitrates, alkali or alkaline earth metal nitrites, and mixtures thereof, and a plasticizer comprising copolymers of an ether comonomer and an ethylenically-unsaturated comonomer. Fluid hydraulic cement compositions and a method of preparing them are further provided comprising these additive combinations.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## (19)日本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-213651

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C04B 28/02		8618-4G		
//(CO4B 28/02				
22:08		Z 2102-4G		
24:32	)	1 2102-4G		
				•

審査請求 未請求 請求項の数27 (全9頁)

(21) 出願番号 特願平4-303139 (71) 出願人 590000776 ダブリュ・ (22) 出願日 平成 4年(1992) 10月16日 ンパニー・

(31) 優先権主張番号 781060 (32) 優先日 1991年10月18日

(32)優先日 1991年10月18日 (33)優先権主張国 米国(US) ダブリュ・アール・グレイス・アンド・カ ンパニー・コネテイカット アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・10036 、ニュー・ヨーク、アベニュー・オブ・ザ ・アメリカズ・1114

(72)発明者 アーマド・アーフアエイ アメリカ合衆国マサチユセツツ州01824チ エルムズフオード・ストーンゲイトロード

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】腐食抑制性水硬性セメント添加剤及びそれを含む組成物

### (57)【要約】

【目的】 水硬性セメント組成物のための、高いレベル の流動性と所望の期間にわたりその流動性を保持するような腐食抑制及び凝結促進性の添加剤の組み合わせを提供する。

【構成】 アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の亜硝酸塩及びそれらの混合物から成る群より選ばれる促進剤と、エーテルコモノマーとエチレン系不飽和コモノマーとのコポリマーを含んで成るプラスチサイザとを含んで成るセメント添加剤。これらの添加剤を含む流動性水硬性セメント組成物。これらの添加剤の組み合わせを水硬性セメントバインダに添加して、セメント組成物の流動性及び凝結時間を制御する方法。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水硬性セメントと、

アルカリ金属硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩及びそれら の混合物から成る群より選ばれる促進剤と、

エチレン系不飽和コモノマーと、式、

(I)

(式中、Xは、2−5個の炭素原子を有するエチレン系 不飽和炭化水素基又は2−5個の炭素原子を有する不飽

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は各々アルキル、アリール、アラルキル又はアルカリール基であることができる) に従う基であり、そしてnは1-50の整数である] のポリエーテルである} のエーテルコモノマーとのコポリマー、とを含んで成るセメント組成物。

【請求項2】 a) 前記エチレン系不飽和コモノマーが オレフィン系モノカルボン酸、その塩、エステル又は無 水物又はオレフィンサルファー酸又はその塩であり、

b) 前記エチレン系不飽和モノマー対前記エーテルコモ ノマーのモル比は約1:0.3乃至1:0.7の範囲に

【化5】

(式中、R'、R'及びR'は各々アルキル、アリール、アラルキル又はアルカリール基であることができる) に 従う基であり、nは1-50の整数でありそして前記コポリマーはさらに、前記コポリマーの加水分解された生 成物又は該加水分解された生成物の塩である。請求項1 の組成物。

【請求項4】 前記プラスチサイザが、式、

式中、d及びeは正の整数である、を有する、請求項1 の組成物。

【請求項5】 dが11でありそしてeが30である、 請求項4の組成物。 【請求項6】 dが33でありそしてeが10である、 請求項4の組成物。

【請求項7】 プラスチサイザが、式、

式 【化2】- (R¹O-) "-R³ 、

[式中、 $R^{3}$ は線状又は分岐状の、置換又は未置換 $C_{1}$  -  $C_{4}$  アルキレン基であり、 $R^{3}$  は水素、 $C_{1}$  -  $C_{4}$  アルキル 基又は式

和アシル基を表し、R¹は、ポリアールコール基、該ポ

リアールコール基のアルキレンオキサイド誘導体又は、

【化3】

あり、そして、

c) 前記エーテルコモノマーのXはアリル基であり、R は前記ポリエーテルであり、R はエチレンであり、R は水素であり、nは5-20の範囲にあり、そして前記エチレン系不飽和モノマーはアクリル酸又はその塩で

ある、請求項1の組成物。 【請求項3】 前記エチレン系不飽和コモノマーが無水 20 マレイン酸であり、R<sup>3</sup>が、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基又は式 【化4】

\_<sub>50</sub>

式中、f及びgは、それぞれ、8及び0であるか又は4 及び4である、を有する、請求項1の組成物。

【請求項8】 前記促進剤が亜硝酸カルシウムである、 請求項1の組成物。

【請求項9】 前記水硬性セメントの重量を基準とし て、前記プラスチサイザ約0.01重量%乃至2.0重 量%を含んで成る、請求項1の組成物。

【請求項10】 アルカリ金属亜硝酸塩又はアルカリ土 類金属亜硝酸塩少なくとも約0.25%を含んで成る請

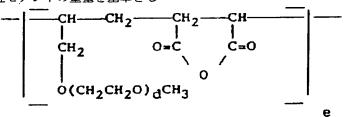
前記水硬性セメントの重量を基準とし 【請求項11】

て、前記アルカリ金属亜硝酸塩又はアルカリ土類金属亜 硝酸塩約0.05重量%乃至約15重量%を含んで成 る、請求項1の組成物。

【請求項12】 前記水硬性セメントの重量基準とし て、前記プラスチサイザ約0.01重量%乃至2重量% を含んで成る、請求項1の組成物。

【請求項13】 プラスチサイザ対促進剤の重量比が 1:50乃至1:3である、請求項1の組成物。

【請求項14】 前記プラスチサイザが、式、 10 【化7】



式中、d及びeは、それぞれ、11及び30であり、プ ラスチサイザ対促進剤の比は約1:44である、請求項 20 和アシル基を表し、R<sup>1</sup>は、ポリアルコール基、該ポリ

【請求項15】 前記水硬性セメントがポルトランドセ メントである、請求項1の組成物。

【請求項16】 a) エチレン系不飽和コモノマーと、 式、

【化8】
$$X-O-R^1$$
 (1)

{式中、Xは、2-5個の炭素原子を有するエチレン系

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>5</sup>は各々アルキル、アリール、 アラルキル又はアルカリール基であることができる)に 従う基であり、そしてnは1-50の整数である〕のポ リエーテルである}のエーテルコモノマーとのコポリマ ーを含んで成るプラスチサイザ、及び、

b)アルカリ金属硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、ア ルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩及びそ れらの混合物から成る群より選ばれる促進剤、を含んで 成るセメント添加剤。

がオレフィン系モノカルボン酸、その塩、エステル又は 無水物又はオレフィンサルファー酸又はその塩であり、

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は各々アルキル、アリール、 アラルキル又はアルカリール基であることができる)に 従う基であり、nは1-50の整数でありそして前記コ ポリマーは、さらに、前記コポリマーの加水分解された

不飽和炭化水素基又は2-5個の炭素原子を有する不飽 アルコール基のアルキレンオキサイド誘導体又は、式

 $[(1/2)] - (R^{1}O-) - R^{3}$ 、 〔式中、R<sup>2</sup>は線状又は分岐状の、置換又は未置換C<sub>1</sub>-

C.アルキレン基であり、R3は水素、C1-C.アルキル 基又は式

【化10】

b) 前記エチレン系不飽和モノマー対前記エーテルコモ ノマーのモル比は約1:0.3乃至1:0.7の範囲に あり、

c) 前記エーテルコモノマーのXはアリル基であり、R ¹は前記ポリエーテルであり、R¹はエチレンであり、R <sup>3</sup>は水素であり、nは5-20の範囲にあり、そして前 記エチレン系不飽和モノマーはアクリル酸又はその塩で ある、請求項16の添加剤。

【請求項18】 前記エチレン系不飽和コモノマーが無 【請求項17】 a)前記エチレン系不飽和コモノマー 40 水マレイン酸であり、R³が、CューCュアルキル基又は

【化11】

生成物又は該加水分解された生成物の塩である。請求項 17の添加剤。

前記プラスチサイザが、式、 【請求項19】

【化12】

式中、d及びeは正の整数である、を有する、請求項1 6の添加剤。

プラスチサイザが、アルカリ金属、ア 【請求項20】 ルカリ土類金属又はアミンで中和されている、請求項1 9の組成物。

dが11でありそしてeが30であ 【請求項21】

る、請求項19の添加剤。

【請求項22】 dが33でありそしてeが10であ る、請求項19の添加剤。

【請求項23】 プラスチサイザが、式、 【化13】

式中、f及びgは、それぞれ、8及びOであるか又は4 及び4である、を有する、請求項16の添加剤。

【請求項24】 アルカリ金属亜硝酸塩又はアルカリ土 類金属亜硝酸塩が亜硝酸カルシウムである、請求項16 の添加剤。

プラスチサイザ対促進剤の重量比が 【請求項25】 1:50乃至1:3である、請求項16の添加剤。

前記プラスチサイザが、式、 【請求項26】

【化14】

式中、d及びeは、それぞれ、11及び30であり、プ ラスチサイザ対促進剤の比は約1:44である、請求項 16の添加剤。

【請求項27】 水硬性セメントバインダに、 アルカリ金属硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、アルカ 40 リ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩及びそれら の混合物から成る群より選ばれる促進剤、及び、エチレ ン系不飽和コモノマーと、式、

(式中、R'、R'及びR'は各々アルキル、アリール、 アラルキル又はアルカリール基であることができる)に 従う基であり、そしてnは1-50の整数である〕のポ 50 加える工程を含み、前記プラスチサイザ及び促進剤は、

{式中、Xは、2-5個の炭素原子を有するエチレン系 不飽和炭化水素基又は2-5個の炭素原子を有する不飽 和アシル基を表し、R¹は、ポリアルコール基、該ポリ アルコール基のアルキレンオキサイド誘導体又は、式 【化16】- (R<sup>2</sup>O-)。-R<sup>3</sup>

〔式中、R<sup>1</sup>は線状又は分岐状の、置換又は未置換C<sub>1</sub>-C,アルキレン基であり、R<sup>3</sup>は水素、C<sub>1</sub>-C,アルキル 基又は式

リエーテルである}のエーテルコモノマーとのコポリマ ーを含んで成るプラスチサイザ、を含んで成る添加剤 を

約1:50乃至1:3の重量比で前記添加剤中に存在し ており、そして前記比は、所望の流動性及び凝結時間が 得られるように選ばれる、ことを特徴とする、セメント の特質を有する組成物の流動性及び凝結時間を制御する 方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、セメント組成物のため の添加剤に関する。更に詳しくは、本発明は、腐食抑制 剤をコポリマープラスチサイザ(plasticizer)と組み合 わせる水硬性セメントのための腐食抑制性促進剤(corro sion inhibiting accelerators)、及びこれらの添加剤 を使用してセメントと接触している金属の腐食を抑制す るセメント組成物に関する。

【0002】アルカリ金属亜硝酸塩及びアルカリ土類金 属亜硝酸塩は、水硬性セメントのための腐食抑制添加剤 としてよく知られている。米国特許第3,427,17 5号は、例えば、ポルトランドセメントの乾燥重量を基 準として亜硝酸カルシウム約0.1-10%を含有する ポルトランドセメント組成物を開示しており、そしてセ メントにおける鉄及び鋼強化構造物の腐食を抑制するこ とを開示している。亜硝酸カルシウムは、一般に、他の アルカリ金属亜硝酸塩及びアルカリ土類金属亜硝酸塩、 例えば亜硝酸ナトリウムよりも好ましい。その理由は、 それが圧縮強度の減少又は他の不利な効果を伴うことな く、有効な腐食抑制を与えるからである。

【0003】アルカリ金属亜硝酸塩又はアルカリ土類金 属亜硝酸塩が、一般に実質的な腐食抑制を達成するのに 必要な、例えば、乾燥セメントの重量を基準として亜硝 酸塩 0. 5 重量%より多くの濃度で水硬性セメント組成 30 物に使用される場合には、亜硝酸塩は、普通は相当なレ ベルの凝結促進も与える。この促進は有利である。その 理由は、促進されていないセメントは一般に長い凝結時 間を必要として、ユーザーのための遅延を生じるからで ある。或る用途では、亜硝酸カルシウム単独により与え られる凝結促進のレベルが有利なことがある(例えば、 冷条件下に)が、他の用途では、僅かに減少したレベル の促進の方がより望ましい場合がある(例えば、暖かい 気候の用途では)。 亜硝酸塩の添加は、組成物の流動性 が初期に低くなりそしてより短い間保持されるように、 セメント組成物のスランプ又はプラスチシティを減少さ せる傾向もあり、このことは、組成物の取り扱いをより 困難としそして凝結前の合間における作業時間を少なく する。

【0004】過去において、アルカリ金属亜硝酸塩又は アルカリ土類金属亜硝酸塩を含むセメント組成物のスラ ンプを増加させようとする試み及びこれらの組成物がそ の流動性を保持している時間を増加させようとする試み がなされた。1つの方法は、初期スランプを増加させる ことができそして組成物が流動性である時間を或る程度 50

延ばすことができるプラスチサイザをセメント組成物に 別個に加えることであった。しかしながら、これらの効 果を得るためには、しばしば、高いレベルのプラスチサ イザを必要としそして、或る場合には、亜硝酸塩の所望 の促進効果を事実上相殺する。この大量のプラスチサイ ザの添加は、組成物の過度の遅滞(retardation)を引き 起こしそしてそのコストを有意に増加させることもあ る。この実施は、更に、セメント製造者又は使用者が2 つの添加剤を購入、貯蔵及び分配することを必要とし、 これは、追加の不便、労力及びコストを伴いそして添加 剤のそれぞれ正しい量の分配に際し間違い又は計算間違 いが起こる機会が増加する。

【0005】或る用途では、上述のとおり、亜硝酸塩に より与えられる促進の量を制御して、セメント組成物の 凝結時間が、大体、未促進組成物の凝結時間と未促進組 成物に亜硝酸塩のみが加えられるときに得られる凝結時 間との間に入ることも望まれた。この効果を達成するの に使用された1つの方法は、亜硝酸塩と、水と、水及び 亜硝酸塩と可溶性混合物を形成する或る種の凝結遅滞 剤、例えば、米国特許第4,466,834号に開示さ れているような、ヒドロキシカルボン酸、そのアルカリ 金属塩又はアルカリ土類金属塩又はトウモロコシシロッ プ、とを含んで成る添加剤を組成物に導入することであ った。この方法は、有利な凝結時間を与えるけれども、 望ましくないレベルの遅滞を引き起こすことなくしては 高い初期スランプを有する組成物を与えず、組成物が流 動性である期間を延ばしもしない。

【0006】かくして、水硬性セメント組成物に添加さ れると、所望のレベルの腐食抑制を与えるが、それでも なおセメントスラリーに、高いレベルの初期流動性と、 組成物の促進された凝結の前の所望の期間にわたりこの 流動性の高レベルの保持を与える添加剤が望まれる。

#### [0007]

[0008]

40

【課題を解決するための手段】本発明は、高いレベルの 流動性と所望の期間にわたる流動性の保持と組み合わせ て腐食抑制及び凝結促進を有利に与える水硬性セメント 組成物のための添加剤の組み合わせに関する。従って、 本発明は、アルカリ金属亜硝酸塩又はアルカリ土類金属 亜硝酸塩、アルカリ金属硝酸塩又はアルカリ土類金属硝 酸塩及びそれらの混合物から成る群より選ばれる促進 剤、及び、エチレン系不飽和重合性モノマーと、式、

{式中、Xは、2-5個の炭素原子を有するエチレン系 不飽和炭化水素基又は2-5個の炭素原子を有する不飽 和アシル基を表し、R¹は、ポリアルコール基、該ポリ アルコール基のアルキレンオキサイド誘導体又は、式 [0009]

【化19】- (R<sup>2</sup>O-)。-R<sup>3</sup>、

〔式中、R<sup>1</sup>は線状又は分岐状の、置換又は未置換C<sub>1</sub>-

q

C.アルキレン基であり、R<sup>3</sup>は水素、C<sub>1</sub>-C.アルキル 基又は式

[0010]

(式中、R'、R'及びR'は各々アルキル、アリール、アラルキル又はアルカリール基であることができる)に従う基であり、そしてnは1-50の整数である]のポリエーテルである}のエーテルコモノマーとのコポリマーを含んで成るプラスチサイザ、を含んで成るセメント添加剤組成物に関する。この添加剤組成物は、多くのセメントに添加されるとき、増加した圧縮強度を与える。【0011】本発明は、本発明の促進剤とコポリマープ

【0011】本発明は、本発明の促進剤とコポリマープラスチサイザを含んで成る流動性水硬性セメント組成物にも関する。

【0012】本発明の方法の観点では、本発明は、所定の促進剤/コポリマープラスチサイザ比を有する本発明の添加剤を、セメントの特質を有する組成物(cementitiouscomposition)に添加する工程を含む、セメントの特質を有する組成物の流動性及び凝結時間を制御する方法 20に関する。

【0013】本発明に従えば、本発明に従うアルカリ金 属又はアルカリ土類金属の亜硝酸塩及び/又は硝酸塩及 びコポリマープラスチサイザーを水硬性セメント組成物 に添加すると、優れた流動性、所望の期間にわたる流動 性の高いレベルの保持を有しており、しかも有利に促進 された凝結時間を有するセメントの特質を持つ組成物が 得られる。かくして、この添加剤の組み合わせは、凝結 時間は実質的に減少するが、促進された凝結の前に、組 成物は高い流動性を有しておりそしてこの流動性の高い レベルの保持を有しているという点で、セメント組成物 における独特な特性の混ぜ合わせを与える。これは、減 少した凝結時間に、組成物の初期混合の後急速に減少す る低い流動性を伴う、大抵の従来の促進された組成物と は有利に対照的である。本発明の好ましい態様では、セ メント組成物は、本発明の添加剤組成物を含まない同等 な流動性又はスランプの混合物に比較して、初期混合の 後の長い期間にわたる相当な割合のそれらの流動性を保 持していることが見いだされた。

【0014】本明細書で使用した、"コポリマープラス 40 チサイザ"という用語は、セメント組成物に加えられた

化合物及びその量に依存して、減水混合物(water-reduc ingadmixtures)又は流動化剤(superplasticizers)として機能することができる本明細書に記載されたコポリマーを指す。 "減水混合物"及び "流動化剤"は、材料の減水能力を指す当業界の用語である。減水混合物は、5%乃至12%の減水能力を与える(ASTM C-494 A又はDタイプ)が、流動化剤は12%以上の減水を与える(ASTM C-494 F又はGタイプ)。流動化剤は、ASTM C-494 F又はGタイプ)。流動化剤は、ASTM C-1017に従うフローイングコンクリート(flowing concrete) も生成する。簡単化と便宜上から、本発明のコポリマーは、以後単にプラスチサイザと呼ぶ。この用語は、上述のとおり、減水混合物又は流動化剤として機能する本発明のコポリマーを包含する。

【0015】本発明の使用されるプラスチサイザは、米 国特許第4,946,904号に記載のプラスチサイザ を包含する。米国特許第4,946,904号の開示を 引照により本明細書に加入する。米国特許第4,94 6,904号においては、無水マレイン酸が、R<sup>3</sup>が水 素以外である式(I)のエーテル成分と共重合されてい る。このようなプラスチサイザは、上記コポリマーの加 水分解生成物又はその塩も含んで成り、ここに、"コポ リマーの加水分解生成物"とは、コポリマー中の無水マ -レイン酸の加水分解から生じる加水分解されたマレイン 酸単位の生成物を意味することを意図する。コポリマー の加水分解生成物の塩は、マレイン酸単位により形成さ れた塩であり、好ましくは、リチウム又はナトリウム 塩、カルシウム又はマグネシウム塩のようなアルカリ金 属又はアルカリ土類金属塩、又はアンモニウム塩又は有 機アミン塩である。

【0016】このようなプラスチサイザの例は、日本油 脂株式会社(日本国、東京)から、商品名マリアリム (MALIALIM)の下に商業的に入手可能であり、 そして、一般式、

[0017]

【0018】式中、d及びeは、各々個々に1-50の 範囲の正の数である、を有する。特に好ましいものは、 dが11でありそしてeが30である上記一般式を持った商品名MALIALIM AKM 0531の下に販

11

売されているコポリマーである。他のこのようなコポリ マーは、dが33でありそしてeが10である上記一般 式を持ったMALIALIM AKM 1511であ る。本発明で使用することができる2つの他のコポリマ

【0020】式中、f及びgは、それぞれ、8及び0並 びに4及び4である、を有するコポリマーが包含され る。

【0021】本発明のプラスチサイザは、エチレン系不 飽和モノ酸と式(I)のエーテルコモノマーとのコポリ マーも含んで成ることができる。このようなプラスチサ イザは、1991年10月8日に出願された米国特許出 願(アトーニードケット番号3334)に記載されてい る。この出願の開示は、引照により本明細書に加入す る。特に、これらの特定のプラスチサイザは、式(I) のエーテルコモノマーと共重合した、オレフィン系(即 ち、エチレン系不飽和)モノカルボン酸コモノマー又は そのエステル又は塩、又はオレフィンサルファー酸(ole finic sulfur acid) コモノマー又はその塩のコポリマー を含む。この種の例示的プラスチサイザは、アクリル酸 と式

CH, = CHCH, O (CH, CH, O), H、平均分子量 550g/モル、nは上記のとおりである、のアリルエ ーテルとのコポリマーである。

【0022】本発明の組成物に使用される促進剤は、ア ルカリ金属亜硝酸塩又はアルカリ土類金属亜硝酸塩、ア ルカリ金属硝酸塩又はアルカリ土類金属硝酸塩及びそれ らの混合物から成る群より選ばれる。本明細書で使用し た、"アルカリ金属亜硝酸塩"は、Ia族元素の亜硝酸 塩を指し、用語"アルカリ土類金属亜硝酸塩"は、II a 族元素の亜硝酸塩を指す。好ましい亜硝酸塩は、亜硝 酸カルシウム、亜硝酸カリウム及び亜硝酸リチウムであ る。最も好ましくは、使用される亜硝酸塩は亜硝酸カル シウムである。用語"アルカリ金属硝酸塩"及び"アル カリ土類金属硝酸塩"は、それぞれ、Ia族及びIa族 の元素の硝酸塩を指す。好ましい硝酸塩は、硝酸カルシ ウム、硝酸ナトリウム及び硝酸カリウムである。最も好 ましくは硝酸カルシウムである。亜硝酸塩も硝酸塩も、 単独で使用することができるか、又は亜硝酸塩及び硝酸 塩の組み合わせを使用することができる。硝酸塩及び亜 硝酸塩のブレンドは、しばしば、改良された冷気候下の 50 ろう。促進剤のレベルは、一般に、組成物中のセメント

促進を与え、硝酸塩対亜硝酸塩の好ましい比は、約1: 1乃至4:1の範囲にあり、最も好ましくは、約3:1 である。

【0023】本明細書で使用した用語"セメント組成 物"は、ペースト、モルタル、油性セメンティンググラ ウトのようなグラウト及び水硬性セメントバインダから 構成されたコンクリート組成物を指す。用語 "ペース ト"、"モルタル"及び"コンクリート"は、当業界の 用語であり、ペーストは、水硬性セメントバインダ(通 常、専ら、ポルトランドセメントのみならず、フライア ッシュ、高炉スラグ及びシリカヒュームも包含すること ができる) 及び水の混合物であり、モルタルは、追加的 に細かい骨材を含むペーストであり、そしてコンクリー トは、追加的に粗い骨材を含むモルタルである。このよ うな組成物は、追加的に、脱泡剤、他の減水剤、空気連 行剤又は非連行剤(detraining agents)、凝結促進剤及 び遅滞剤のような他の混合物及び組成物の性質を変える ための当業者に知られている他の成分を含むことができ る。

【0024】セメント組成物と促進剤及びプラスチサイ ザの添加及び混合を促進するために、両者を1つの添加 物の形態で、好ましくは、促進剤及びプラスチサイザの 水性溶液又は分散液として加えるのが一般に有利であ る。しかしながら、所望により、2つの成分は、別々に 組成物に加えることができる。セメント組成物は、乾燥 粉末形態にあるか又は水と混合されて塑性混合物を形成 していることができる。一般に、本発明の添加剤を、水 性水硬性セメントスラリーの調製に関連して、すなわ ち、混合水と共に又は既に形成されたスラリー組成物へ の添加剤として、セメントに加えるのが好ましい。しか しながら、添加剤は、クリンカーを粉砕してセメントを 製造するなどのようなより早い段階で加えることができ る。

【0025】本発明の水硬性セメント組成物中に存在す る促進剤の量は、所定の用途の要求に応じて変わるであ 13

の乾燥重量の少なくとも約0.25%、好ましくは約0.5%乃至約15%、更に好ましくは約1%乃至約5%である。この範囲内での最も好ましいレベルは、耐腐食性の要求、所望の程度の促進又は経済的考慮により指示されることがある。水硬性セメント組成物中に存在するプラスチサイザの量もまた、所定の用途の要求によって変わるであろう。より高いレベルのプラスチサイザは、最大の流動性及び流動性の最大の保持をもたらすが、より低いレベルは、良好な流動性及び流動性保持、より速い凝結時間及び低いコストを与える。存在するプロラスチサイザのレベルは、一般に、組成物中のセメントの乾燥重量の少なくとも約0.01%、好ましくは約0.01%乃至2.0%、更に好ましくは約0.02%乃至0.25%である。

【0026】組成物中のプラスチサイザ対促進剤の比は、上記の範囲内で組成物中の各成分のレベルを変えることにより、所定の用途の要求に従って変えることができる。本発明に従えば、プラスチサイザ対促進剤の特に好ましい重量比は約1:50乃至1:3である。

【0027】乾燥混合物として又は水性溶液又は分散液として、プラスチサイザ及び促進剤を含んで成る本発明の添加剤組成物において、プレンドされた添加剤は、一般に、セメント組成物において所望されるのと同じ割合の2つの成分を含有するであろう。かくして、プラスチサイザ対促進剤の比は一般にセメント組成物において約1:50乃至1:3の範囲にあるので、2つの成分も又、添加剤組成物において1:50乃至1:3の比でブレンドすることができる。2つの成分が水性担体中に与えられる態様では、混合物は、プラスチサイザ及び促進剤のそれぞれの水性溶液又は分散液をブレンドすることにより製造することができる。

【0028】当業者に公知の方法及び量で、他の成分を本発明の組成物に加えることができる。このような成分には、例えば、減水剤、空気連行剤又は非連行剤、ポゾラン材及び遅滞剤が包含される。このような常用の剤

は、それらが流動性、促進又は他の所望の特性を低下させないとの条件下に、公知の方法で使用することができる。

#### [0029]

【実施例】下記の実施例は、例示の目的で与えられるものであり、限定の効果を及ぼすものではない。特記しない限り、下記実施例においてすべての量は組成物中の水硬性セメントバインダの全乾燥重量を基準として、乾燥重量%である。

# 0 【0030】<u>実施例1</u>

2つのセメント組成物を製造した。各組成物において同じ種類のポルトランドセメントを使用し、各組成物について水対セメントの比は0.47でありそしてセメント係数は約610ポンド/ヤード<sup>3</sup>であった。1つの組成物(組成物1)は、0.05%のレベルでMALIALIM AKM 0531を含んでおり、他方(組成物2)は、1:44の割合でMALIALIM AKM 0531添加剤及び亜硝酸カルシウムを含んで成る本発明の添加剤2.22%を含んでいた。(かくして両組成物は同じ量の流動化剤を含んでいた)。

【0031】ASTM C-143に従って15分間隔で各組成物についてスランプを測定した。始発及び終結凝結時間も、ASTM C-403に従って各組成物について測定しそして1日後、7日後及び28日後の圧縮強度をASTM C-403に従って測定した。この試験の結果を表1に示す。

【0032】表1のデータは、比較的少量の本発明に従うプラスチサイザと組み合わせて亜硝酸カルシウム使用すると、実質的に促進された凝結時間を有し、しかも高い初期流動性及びこの流動性の良好な保持を有するセメント組成物が製造されることを示す。更に、本発明の添加剤を含む組成物2は、組成物1よりは有意に高い圧縮強度を示す。

[0033]

【表1】

試料	<u>表</u> 試料 スランプ(インチ)				<u>1</u> 凝結時間(時)		圧 縮 強 度 (psi)		
	15	30 分	45	60	始発	終結	1日	7日	28日
1 2	7. 00 7. 75	4. 25 6. 50	4. 00 4. 50	2. 50 3. 00	4. 18 2. 05	6. 14 3. 07	2246 2907	5328 6905	6261 8 5 7 5

# フロントページの続き

(72)発明者 ニール・エス・バーク アメリカ合衆国マサチユセツツ州01863チ エルムズフオード・チヤールモントコート 39

(72)発明者 レスリー・エイ・ジヤーデイン アメリカ合衆国マサチユセツツ州01851ロ ーウエル・ナンバー 2・デイングウエルス トリート102 THIS PAGE BLANK (USTTO)